



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 681 029 A2**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer : **95890071.4**

⑤① Int. Cl.⁸ : **C13D 1/00**

㉔ Anmeldetag : **06.04.95**

③① Priorität : **06.05.94 AT 951/94**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
08.11.95 Patentblatt 95/45

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

⑦① Anmelder : **ZUCKERFORSCHUNG TULLN
GESELLSCHAFT M.B.H.
Reiterstrasse 21-23
A-3430 Tulln (AT)**

⑦② Erfinder : **Pollach, Günter, Dipl.-Ing. Dr.
Kastanien-Allee 27
A-2301 Gross-Enzersdorf (AT)**

⑦④ Vertreter : **Atzwanger, Richard, Dipl.-Ing.
Patentanwalt
Mariahilfer Strasse 1c
A-1060 Wien (AT)**

⑤④ **Verfahren zur Hemmung thermophiler Mikroorganismen in Gegenwart zuckerhaltiger wässriger Medien.**

⑤⑦ Zur Hemmung thermophiler Mikroorganismen in zuckerhaltigen wässrigen Medien wird vorgeschlagen, auf dieselben ein Zusatzmittel auf Hopfenbasis bei Temperaturen zwischen 50°C und 80°C einwirken zu lassen.

Besonders geeignet ist dieses Verfahren zur Konservierung von thermisch gewonnenen Extrakten aus Zuckerrüben und Zuckerrohr.

EP 0 681 029 A2

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Hemmung thermophiler Mikroorganismen in Gegenwart zuckerhaltiger wässriger Medien.

Unter zuckerhaltigen wässrigen Medien im Sinne der vorliegenden Erfindung werden einerseits Extrakte und Säfte von zuckerhaltigen Pflanzen, wie insbesondere Zuckerrüben und Zuckerrohr, und andererseits Lösungen von Zuckern verschiedenster Art, insbesondere Saccharose, Glucose und dergl., die im Zuge verschiedenster Verfahren entstehen oder eigens hergestellt werden, verstanden.

Unter Zucker im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Mono-, Di- und Oligosaccharide, wie die erwähnte Saccharose und Glucose, sowie Fructose und dergl. zu verstehen.

Ein besonderes Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Konservierung von Produkten der thermischen Extraktion von Zuckerrüben und Zuckerrohr.

Zuckerhaltige Pflanzenextrakte und -säfte sind bei Temperaturen bis zu 50°C, die bei einer Saftgewinnung mit mechanischer Zellöffnung angewendet werden, einem mikrobiologischen Verderb durch Hefen, Schimmelpilze und Bakterien ausgesetzt. Hingegen werden bei einer Saftgewinnung mit thermischer Zellöffnung Temperaturen von über 50°C angewendet, bei denen nur mehr thermophile Bakterien vermehrungsfähig sind. Ein Beispiel für ein derartiges thermisches Extraktionsverfahren ist die derzeit allgemein durchgeführte Extraktion von Zuckerrüben zum Zweck der Zuckerproduktion.

Bei dieser Extraktion wird aus den Rübenschnitzeln bei Temperaturen von 60°C bis 70°C die Extraktionslösung gewonnen. Unter diesen Bedingungen können thermophile Bakterien die im Rohstoff enthaltene Saccharose zu Glucose, Fructose, Säuren und gasförmigen Stoffwechselprodukten abbauen. Dies bewirkt außer dem unmittelbaren Saccharoseverlust auch noch zusätzliche Nachteile im Zuge der weiteren Saccharosegewinnung. Es muß eine stärkere Sirupverfärbung, ein erhöhter Bedarf an Alkalisierungsmitteln und ein erhöhter Anfall an Melasse in Kauf genommen werden.

Daher werden thermophile Bakterien in Extraktionsanlagen meist dadurch bekämpft, daß dem Saftstrom periodisch oder kontinuierlich chemische Hilfsmittel, wie Formalin oder Dithiocarbamate, zugegeben werden. Sofern eine Zugabe solcher Mittel nicht erwünscht oder gesetzlich verboten ist, muß mit erhöhten Saccharoseverlusten gerechnet werden.

Beim Auftreten von Bakterienstämmen, die Exo-Invertase produzieren, kann sich ein besonders hoher Saccharoseverlust ergeben, da Saccharose unkontrolliert in Glucose und Fructose gespalten wird. Es ist praktisch unmöglich, derartige Stämme allein durch Anwendung hoher Temperaturen wieder zu eliminieren, da das Rübenschnitzel mit Rücksicht auf die Abpreßbarkeit der extrahierten Schnitzel thermisch nur begrenzt belastet werden darf.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Unterdrückung der Entwicklung unerwünschter thermophiler Bakterienstämme in zuckerhaltigen Pflanzenextrakten bzw. -säften ohne Verwendung chemischer Hilfsmittel.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß auf die zuckerhaltigen wässrigen Medien ein Zusatzmittel auf Hopfenbasis bei Temperaturen zwischen 50°C und 80°C einwirken gelassen wird.

Hopfen ist eine seit langem in der Bierbrauerei genutzte Lebensmittelkomponente, die dort aus Geschmacksgründen zugesetzt wird. Es ist bekannt, daß auch bei der Bierherstellung eine bakterio statische Wirkung gegenüber gewissen Bakterien, nämlich gegenüber Milchsäurebakterien, zu beobachten ist. Diese Wirkung kommt bei der Temperatur der Hefegärung zur Entfaltung und stellt eine angenehme Randerscheinung dar, die nicht gezielt eingesetzt werden kann, da das Bier bei stärkerer Hopfengabe zu bitter schmecken würde. Es wird also durch Hopfen die Entwicklung von Milchsäurebakterien, die ihrerseits die Hefegärung stören würden, in einem nicht beeinflussbaren Ausmaß unterbunden.

In der Literaturstelle Chem. Abstr. Vol. 116, 1992, 254404d, wird der Einfluß verschiedener Faktoren, wie pH-Wert, Ionenstärke etc., auf die antibakterielle Wirkung von Hopfenpräparaten gegen das Milchsäurebakterium *Lactobacillus brevis* untersucht.

Lactobacillus brevis vermehrt sich bei Temperaturen über 50°C nicht oder höchstens äußerst langsam.

In Chem. Abstr. Vol. 83, 1975, 17104j, wird die Auswirkung bestimmter Strukturmerkmale der Hopfenbitterstoffe, wie des hydrophoben bzw. hydrophilen Anteils derselben, auf die bakterio statische Wirkung der Hopfensubstanzen beschrieben. Gram-positive Bakterien sind auf die Hopfenbehandlung empfindlicher als gram-negative.

Thermophile Bakterien, die sich bei Temperaturen über 50°C vermehren, werden hier nicht erwähnt.

Gemäß der US-PS 4 170 638 werden in desodorierenden Präparaten Hopfenprodukte zur Bekämpfung des Wachstums von gram-positiven Bakterien auf der Haut verwendet.

Überraschenderweise ist nun die bakterio statische Wirkung von Hopfen auch in heißen wässrigen Medien zu beobachten, wobei Bakterien, die bei der Bierbrauerei gar keine Rolle spielen, nämlich die thermophilen Bakterien, die sich im Temperaturbereich von 50°C bis 80°C entwickeln, bekämpft werden können.

Somit erfolgt im vorliegenden Fall eine Konservierung von zuckerhaltigen wässrigen Medien, insbesondere zuckerhaltigen Extrakten und Säften, mit Hilfe eines seit langem in der Lebensmitteltechnologie bekannt-

ten Produktes und die leidige Verwendung von Formalin, die in letzter Zeit durch gesetzliche Auflagen in vielen Ländern eingeschränkt oder verboten ist, erübrigt sich zur Gänze.

Bei den Temperaturen einer thermischen Extraktion, im Fall von Zuckerrüben bei 65°C bis 75°C, können sich thermophile Bakterien nur dann vermehren, wenn sie ihren Stoffwechsel ununterbrochen aufrecht erhalten können. Wird der Stoffwechsel blockiert, was z.B. durch die bakteriostatische Wirkung von Hopfenwirkstoff gegeben ist, kommt es infolge der hohen Temperaturen zum Absterben der vegetativen Keime. Dadurch wirkt Hopfen in heißen Zuckersäften auch bei periodischer Zugabe konservierend, wenn die Dosierpausen so gewählt werden, daß es nicht zum Wiederauskeimen neuer Sporen kommt.

Würde man Hopfen zur Konservierung von kaltem zuckerhaltigem Saft bei Temperaturen unter 50°C einsetzen, wäre das wirkungslos, weil dieser kalte Saft durch Hefen und Schimmelpilze verderben würde, deren Wachstum durch Hopfen nicht eingeschränkt wird.

Erst durch die Kombination des Hopfenzusatzes mit der Einwirkung von Temperaturen über 50°C wird eine durchgreifende Konservierung erzielt.

Als zusätzlicher günstiger Effekt des Hopfenzusatzes hat sich außerdem herausgestellt, daß auch die unerwünschte Nitritbildung in den Extraktionslösungen dadurch unterbunden werden kann.

Als Zusatzmittel auf Hopfenbasis kann jedes beliebige Hopfenprodukt, das seinen Wirkstoff in die Zuckerlösung abgibt, verwendet werden.

Vorzugsweise wird als Zusatzmittel auf Hopfenbasis ein gelöstes oder emulgiertes Hopfenprodukt, vorzugsweise Hopfenextrakt, eingesetzt.

Ebenso können aber auch getrockneter Hopfen oder Hopfenpellets, Hopfenextrakt oder Brauereiabfälle, wie Hopfenreste enthaltende Bierhefe und/oder Hopfentrebern, verwendet werden.

Hopfenextrakte sind im Handel erhältlich. Die Produkte haben unterschiedliche Konsistenz, Farbe und Löslichkeit. Sie sind flüssig, zähflüssig oder fest, die Farbe kann von gelblich bis dunkelgrün variieren. Zur Löslichmachung ist manchmal neben Wasser auch ein Zusatz von Alkohol erforderlich.

Als Extraktionsmittel sind flüssiges CO₂, Methylenchlorid und Alkohol bekannt.

Zur Emulgierung von unlöslichem oder schwer löslichem Hopfenextrakt kann ein als Entschäumer in der Zuckerindustrie bekannter Sorbitanester verwendet werden.

Da im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Geschmacksspektrum keine Rolle spielt und nur die bakteriostatische Wirkung des Hopfens genutzt wird, können auch solche Extrakte genutzt werden, die wegen Fehlgeschmacks für die Bierbereitung untauglich oder mindertauglich sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Hopfen-Zusatzmittel während der thermischen Extraktion der Pflanzenteile einwirken gelassen.

Es wird dabei vorzugsweise der heißen (50°C - 80°C) Extraktionslösung ein flüssiger bzw. gelöster oder emulgierter Hopfenextrakt zugesetzt, der seine konservierende Wirkung so lange entfaltet, als die Temperatur der Lösung im oben genannten Bereich liegt.

Andererseits kann es sich als günstig erweisen, den zu extrahierenden Pflanzenteilen ein festes Hopfenprodukt, vorzugsweise getrockneten Hopfen, Hopfenpellets oder hopfenhaltige Brauereiabfälle, zuzusetzen. Die Wirkung entfaltet sich dadurch, daß gleichzeitig mit der Zuckerextraktion auch die Extraktion des Hopfenwirkstoffes in den heißen Saft erfolgt. Beim Abpressen der extrahierten Pflanzenreste werden dann mit denselben auch die Reste des Hopfen-Zusatzmittels entfernt.

Bei kontinuierlicher Dosierung von Hopfenprodukten kann unter Inkaufnahme laufender Hilfsmittelkosten ein Bakterienwachstum dauernd unterbunden werden.

Bei periodischer Dosierung kann kurzzeitig eine Eliminierung bestimmter Bakterienstämme erfolgen, wobei es nach dem Absetzen der Dosierung zum Auskeimen von Sporen kommt, die bisher schon in der Lösung enthalten waren, sich jedoch in Anwesenheit der anderen Mikroorganismen nicht entwickelt haben.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt darin, bei einem Verfahren zur Behandlung von Zuckerlösungen, vorzugsweise von Saccharose- bzw. Glucoselösungen oder saccharose- bzw. glucosehaltigen Säften, in Membranbehandlungs- und/oder Ionentauscherverfahren die Membranen und/oder Ionentauscher mit Hilfe des Zusatzmittels auf Hopfenbasis vor Bakterienbefall zu schützen. Die genannten Anlagenteile sind in dieser Hinsicht besonders gefährdet und können eine Quelle von Zuckerverlusten ebenso wie der Verseuchung ganzer Produktionsketten darstellen.

Das Zusatzmittel kann mit der Zuckerlösung an die zu schützenden Anlagenteile herangebracht werden oder es kann in Form einer getrennten Zugabe direkt auf diese Anlagenteile aufgebracht werden.

Die konservierende Wirkung des Hopfens in heißen zuckerhaltigen Säften wird in den folgenden Anwendungsbeispielen erläutert:

Beispiel 1:

Rübensaft mit 16 % Trockensubstanz aus einer großtechnischen Extraktionsanlage wird mit einer Durchflußrate von 1 Gefäßvolumen pro Stunde durch ein 22L-Gefäß mit Rührwerk geleitet und dabei auf 68-80°C temperiert. Zwischen Zu- und Ablauf ergibt sich eine vom Grad der Bakterieninfektion abhängige pH-Differenz, wie sie z.B. die nachstehende Beispieltabelle zeigt. Beim kontinuierlichen Zupumpen von Hopfenextrakt in einer Menge von 1/10000 des Gefäßinhalts pro Stunde, in der nachstehenden Tabelle ab 14:18:00, verkleinert sich die pH-Differenz durch verminderte Stoffwechseltätigkeit der Mikroorganismen von ca. 0,5 auf ca. 0,15, also sehr wesentlich:

Uhrzeit	pH Zulauf	pH Ablauf	Differenz
13:40:00	5,69	5,20	0,49
13:53:00	5,68	5,20	0,48
13:59:00	5,70	5,20	0,50
14:05:00	5,68	5,20	0,48
14:18:00	5,67	5,17	0,50 Hopfenzusatz kontinuierlich
14:50:00	5,70	5,19	0,51
15:59:00	5,65	5,21	0,44
16:19:00	5,60	5,23	0,37
16:31:00	5,57	5,25	0,32
16:50:00	5,56	5,27	0,29
17:16:00	5,59	5,31	0,28
17:54:00	5,65	5,39	0,26
18:19:00	5,68	5,43	0,25
18:32:00	5,68	5,45	0,23
19:03:00	5,68	5,49	0,19
19:35:00	5,68	5,51	0,17
20:25:00	5,71	5,53	0,18
21:47:00	5,70	5,55	0,15
22:25:00	5,72	5,56	0,16

Beispiel 2:

Rübensaft wird wie in Beispiel 1 durch ein Gefäß geleitet. Der Zulauf wird plötzlich gestoppt, wodurch eine vom Grad der Bakterientätigkeit abhängige pH-Absenkung einsetzt, in der Beispieltabelle ab 13:42:06, in der Größenordnung von 0,04-0,05 pH-Einheiten pro 6 min.

Beim einmaligen Zusatz von Hopfenextrakt in einer Menge von 1/20000 des Gefäßinhalts, in der nachstehenden Tabelle um 13:48:24, stoppt der pH-Abfall innerhalb von 13 min:

Uhrzeit	pH im Gefäß	pH Abfall pro 6 min
13:16:58	5,40	
13:23:16	5,40	0,00
13:29:34	5,39	-0,01
13:35:50	5,39	0,00 Zulauf ab
13:42:06	5,34	-0,05
13:48:24	5,30	-0,04 Hopfenzusatz einmalig
13:54:42	5,26	-0,04
14:01:00	5,26	0,00
14:07:18	5,26	0,00
14:13:34	5,25	-0,01

Beispiel 3:

Rübensaft wird wie in Beispiel 1 durch ein Gefäß geleitet. Der Zulauf wird plötzlich gestoppt, wodurch eine vom Grad der Bakterientätigkeit abhängige pH-Absenkung einsetzt, in der Beispieltabelle um 17:46:20, in der Höhe von - 0,04 pH-Einheiten pro 6 min. Beim einmaligen Zusatz eines anderen, zweiten Hopfenextraktpräparats in einer Menge von 1/40000 des Gefäßinhalts, in der nachstehenden Tabelle um 17:52:38, stoppt der pH-Abfall innerhalb von 6 min:

Uhrzeit	pH Gefäß	pH Abfall pro 6 min
17:27:30	5,29	
17:33:48	5,29	0,00
17:40:04	5,29	0,00 Zulauf ab
17:46:20	5,28	-0,01
17:52:38	5,24	-0,04 Hopfenzusatz einmalig
17:58:54	5,25	0,01
18:05:12	5,25	0,00
18:11:28	5,26	0,01
18:17:46	5,26	0,00
18:24:03	5,26	0,00
18:30:19	5,27	0,01
18:36:37	5,27	0,00

Beispiel 4:

In diesem Beispiel wird die Wirkung von Hopfenextrakt in einer technischen Rübenextraktionsanlage demonstriert:

Eine kontinuierliche Rübenextraktionsanlage für eine Verarbeitung von 10 000 t Rüben pro Tag, bestehend aus einem Extraktionsturm und drei Gegenstrom-Schnitzelmaischen, wird ohne Formalinzusatz betrieben.

Das in den drei Maischen erzeugte Gemisch aus Rübenschnitzeln und Saft wird mit Hilfe von Pumpen in den Extraktionsturm gepumpt und der Saft wird aus dem Extraktionsturm in die drei Maischen abgezogen. Bei der Betriebstemperatur von 70°C ergibt sich eine Säurebildung in der Extraktionsanlage, welche in einem Milchsäuregehalt des gewonnenen Rohsaftes von 600 mg/l zum Ausdruck kommt.

- 5 Es wird an dieser Stelle erwähnt, daß auch thermophile Bakterien als Stoffwechselprodukte Milchsäure bilden, sodaß eine Milchsäuremessung in dem heißen Saft als Maß für den Befall durch thermophile Bakterien herangezogen werden kann. Außerdem wird festgehalten, daß als Nebenerscheinung durch den Bakterienbefall eine gute Abpreßbarkeit der Preßschnitzel erreicht wird. Im vorliegenden Fall handelt es sich um eine Abpreßbarkeit auf etwa 28 % Trockensubstanz. Diese gute Abpreßbarkeit ist vor allem dann von Vorteil, wenn

10 die Schnitzel thermisch auf 10 % - 12 % Wassergehalt getrocknet werden sollen.
Durch direkte Dosierung eines auf 50°C erwärmten Hopfenextrakts in einer Menge von 3 kg/h in die Saugleitung einer Schnitzelpumpe wird der Milchsäuregehalt des Rohsaftes in den unteren Teilbereichen der Extraktionsanlage auf 300 mg/l abgesenkt, ohne daß die Abpreßbarkeit der Preßschnitzel abfällt. Dies vermindert den Zuckerverlust in der Anlage erheblich, ohne zu Schwierigkeiten bei der Abpressung der Schnitzel zu führen.

Beispiel 5

20 Eine kontinuierliche Rübenextraktionsanlage für eine Verarbeitung von 10 000 t Rüben pro Tag, bestehend aus einem Extraktionsturm und einer Gegenstrom-Schnitzelmaische, wird ohne Formalinzusatz betrieben. Bei der Betriebstemperatur von 70°C ergibt sich eine Säurebildung in der Extraktionsanlage, welche in einem Milchsäuregehalt des gewonnenen Rohsaftes von 450 mg/l zum Ausdruck kommt. Die Abpreßbarkeit der Schnitzel liegt bei 28 % Trockensubstanz. Durch Dosierung eines mit Hilfe von Sorbitanester emulgierten Hopfenextrakts in einer Menge von 2 kg/h in 3 %-iger wässriger Verdünnung über eine Dosierungs-Ringzuleitung

25 in der Mitte des Extraktionsturms wird der Milchsäuregehalt des Rohsaftes in den unteren Teilbereichen der Extraktionsanlage auf 200 mg/l abgesenkt, ohne daß die Abpreßbarkeit der Preßschnitzel abfällt.

Patentansprüche

- 30 1. Verfahren zur Hemmung thermophiler Mikroorganismen in Gegenwart zuckerhaltiger wässriger Medien, dadurch gekennzeichnet, daß auf die zuckerhaltigen wässrigen Medien ein Zusatzmittel auf Hopfenbasis bei Temperaturen zwischen 50°C und 80°C einwirken gelassen wird.
- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zuckerhaltige Pflanzenteile, insbesondere von Zuckerrüben oder Zuckerrohr, in Gegenwart des Zusatzmittels auf Hopfenbasis thermisch extrahiert werden.
- 40 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzmittel auf Hopfenbasis ein gelöstes oder emulgiertes Hopfenprodukt, vorzugsweise Hopfenextrakt, verwendet wird.
- 45 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzmittel auf Hopfenbasis ein festes Hopfenprodukt, vorzugsweise getrockneter Hopfen oder Hopfenpellets, oder Brauereiabfälle, wie Hopfenreste enthaltende Bierhefe und/oder Hopfentrebern, verwendet wird.
- 50 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Extraktionslösung Hopfenextrakt in flüssiger oder emulgierter Form zugesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß den zu extrahierenden Pflanzenteilen ein festes Zusatzmittel auf Hopfenbasis zugesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei kontinuierlich geführter Extraktion der Hopfenzusatz kontinuierlich zugeführt wird.
- 55 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei kontinuierlich geführter Extraktion der Hopfenzusatz periodisch erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 zur Behandlung von Zuckerlösungen, vorzugsweise von Saccharose- bzw.

Glucoselösungen oder saccharose- bzw. glucosehaltigen Säften in Membranbehandlungs- und/oder Ionenaustauscherverfahren, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Membranen und/oder Ionentauscher mit Hilfe des Zusatzmittels auf Hopfenbasis vor Bakterienbefall geschützt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55